

BEST AVAILABLE COPY
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-034226
(43)Date of publication of application : 09.02.1999

(51)Int.Cl. B32B 15/08
B05D 7/14
B05D 7/24
C08K 3/10
C08K 5/13
C09D127/12
C09D161/06
C09D163/04
C09K 3/10

(21)Application number : 09-209862 (71)Applicant : NOK CORP
(22)Date of filing : 18.07.1997 (72)Inventor : TORA TOSHIHIRO
TOYODA TAKEMA

(54) FLUORORUBBER-COATED METAL PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluororubber-coated metal plate suitably used as a gasket material without releasing a rubber layer in the case of dipping it in high temperature antifreeze solution for a long time.

SOLUTION: A coating layer formed of fluororubber compound containing fluororubber, polyol-quaternary onium salt vulcanizer and basic magnesium-aluminum-hydrooxycarbonate hydrate acid acceptor is provided on a chemical surface treated surface of a metal plate via novolac phenol resin-containing primer. Fluororubber compound containing fluororubber, polyol-quaternary onium salt vulcanizer and basic magnesium-aluminum-hydrooxycarbonate hydrate acid acceptor is preferably contained in the novolac phenol resin-containing primer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3379395

[Date of registration] 13.12.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-34226

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月9日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	F I	
B 3 2 B 15/08	1 0 2	B 3 2 B 15/08	1 0 2 B
B 0 5 D 7/14		B 0 5 D 7/14	Z
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 L
C 0 8 K 3/10		C 0 8 K 3/10	
5/13		5/13	

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-208862

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月18日

(71) 出願人 000004385

エヌオーケー株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72) 発明者 東良 敏弘

神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌ

オーケー株式会社内

(72) 発明者 豊田 武岡

神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌ

オーケー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 俊夫

(54) 【発明の名称】 フッ素ゴムコート金属板

(57) 【要約】

【課題】 高温の不凍液中に長時間浸漬した場合、ゴム層に剥れを生ぜず、ガスケット材料等として好適に使用し得るフッ素ゴムコート金属板を提供する。

【解決手段】 化学的表面処理が施された金属板表面に、ノボラック型フェノール樹脂含有プライマーを介して、フッ素ゴム、ポリオール-4級オニウム塩系加硫剤および塩基性マグネシウム・アルミニウム・ハイドロオキシ・カーボネート・ハイドレート受酸剤を含有するフッ素ゴムコンパウンドから形成されたコーティング層を設けたフッ素ゴムコート金属板。ノボラック型フェノール樹脂含有プライマー中には、更にフッ素ゴム、ポリオール-4級オニウム塩系加硫剤および塩基性マグネシウム・アルミニウム・ハイドロオキシ・カーボネート・ハイドレート受酸剤を含有するフッ素ゴムコンパウンドを含有せしめることが好ましい。

にエピクロロヒドリンによって代表されるエピハロヒドリンを反応させ、フェノール性水酸基をグリシジルエーテル化することによって製造される。

【0008】ノボラック型フェノール樹脂含有プライマー中には、ビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂硬化剤(融点100~150℃のもの)および以下に示されるようなイミダゾール化合物が添加されて用いられる。

【0010】硬化触媒として用いられるイミダゾール化合物としては、次のようなものが用いられる。

2-メチルイミダゾール

2-エチル-4-メチルイミダゾール

2-ウンデシルイミダゾール

2-ヘプタデシルイミダゾール

2-フェニルイミダゾール

1-ベンジルイミダゾール

1-ベンジル-2-メチルイミダゾール

2,4-ジアミノ-6-[2-メチルイミダゾリン-(1)]-エチル 5
-トリアジン

【0011】これらの各成分は、ノボラック型エポキシ樹脂100重量部に対してビスフェノールノボラック型フェノール樹脂が約30~60重量部の割合で、またノボラック型エポキシ樹脂100重量部に対してその硬化触媒が約0.1~5重量部の割合でそれぞれ用いられる。硬化触媒の配合割合がこれより少ないと、樹脂の硬化が遅く、また耐熱性が劣り、接着性も低下する。逆に硬化触媒がこれより多い割合で用いられると、かえって有機溶剤溶液の経時的安定性が低下するようになる。

【0012】ノボラック型フェノール樹脂含有プライマー中には、更にフッ素ゴムコンパウンドを配合して用いることが好ましい。フッ素ゴムコンパウンドを配合しないプライマーにあっては、それを化学的表面处理を施した金属板に塗布した後の乾燥および焼付温度を180℃以上にした場合、プライマー層が硬化してゴムコート層との接着性が低下する。このため、プライマーの乾燥および焼付温度を低くしなければならないが、フッ素ゴムコンパウンドを配合した場合には、プライマーの乾燥および焼付温度に左右されることなく、ゴムコート層との良好な接着性が確保されるようになる。

【0013】フッ素ゴムコンパウンドは、フッ素ゴム、ポリオール-4級オニウム塩系加硫剤および塩基性マグネシウム・アルミニウム・ハイドロキシーカーボネート・ハイドレート受酸剤を含有してなり、好ましくはカーボンブラックおよびけい酸カルシウム、含水けい酸または炭酸カルシウムが充填剤として併用される。

【0014】フッ素ゴムとしては、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン-テトラフルオロエチレン3元共重合体などのフッ化ビニリデン共重合体であって、溶液化するために低粘度のものが好んで用いられる。

【0015】ポリオール-第4アンモニウム塩または-第4

ホスホニウム塩系(4級オニウム塩系)加硫剤のポリオールとしては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパン[ビスフェノールAF]、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシフェニルスルホン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンなどが用いられ、好ましくはビスフェノールA、ビスフェノールAF、ヒドロキノンなどが用いられる。これらはまた、アルカリ金属塩あるいはアルカリ土類金属塩の形であってもよい。

【0016】これらのポリオールと組合されて用いられる4級オニウム塩としては、次の一般式で表わされる第4アンモニウム塩または第4ホスホニウム塩の少なくとも一種が用いられる。



$R_1 \sim R_4$: 炭素数1~25のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基またはポリオキシアルキレン基であり、あるいはこれらの内の2~3個がPまたはNと共に複素環構造を形成することでもできる

X^- : Cl^- , Br^- , I^- , HSO_4^- , $H_2PO_4^-$, $RCOO^-$, $ROSO_3^-$, RSO_3^- , $ROPO_3H^-$, CO_3^{2-} 等のアニオン

【0017】具体的には、例えばテトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムアイオダイド、n-ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、セチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、メチルセチルジベンジルアンモニウムブロマイド、セチルジメチルエチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、セチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムブロマイド、セチルピリジニウムアイオダイド、セチルピリジニウムサルフェート、1-ベンジルピリジニウムクロライド、1-ベンジル-3,5-ジメチルピリジニウムクロライド、1-ベンジル-4-フェニルピリジニウムクロライド、1,4-ジベンジルピリジニウムクロライド、1-ベンジル-4-(ピリジニル)ピリジニウムクロライド、1-ベンジル-4-ピリジノピリジニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムアセテート、トリメチルベンジルアンモニウムベンゾエート、トリメチルベンジルアンモニウム-p-トルエンスルホネート、トリメチルベンジルアンモニウムボレート、8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-ウンデク-7-エニウムクロライド、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-ウンデセン-7-メチルアンモニウムメトサルフェート、5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-ノネニウムクロライド、5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネニウムブロマイド、5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネニウムテトラフルオロボレート、5-ベンジル-1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノ

ネニウムヘキサフルオロホスフェートなどの4級アンモニウム塩、あるいは例えばテトラフェニルホスホニウムクロライド、トリフェニルベンジルホスホニウムクロライド、トリフェニルベンジルホスホニウムブロマイド、トリフェニルメトキシメチルホスホニウムクロライド、トリフェニルメチルカルボニルメチルホスホニウムクロライド、トリフェニルエトキシカルボニルメチルホスホニウムクロライド、トリオクチルベンジルホスホニウムクロライド、トリオクチルメチルホスホニウムブロマイド、トリオクチルエチルホスホニウムアセテート、トリオクチルエチルホスホニウムジメチルホスフェート、テトラオクチルホスホニウムクロライド、セチルジメチルベンジルホスホニウムクロライドなどの4級ホスホニウム塩が挙げられる。

【0018】受酸剤としては、塩基性マグネシウム・アルミニウム・ハイドロオキシ・カーボネート・ハイドレートが用いられ、好ましくは酸化マグネシウム等が併用される。塩基性マグネシウム・アルミニウム・ハイドロオキシ・カーボネート・ハイドレートは、式 $M_{x-1}Al_2(OH)_2CO_3 \cdot 3.5H_2O$ で表わされ、ただし M と Al のモル比は一定の範囲内で自由にとり得る。この化合物は、例えば $MgCl_2$ と $AlCl_3$ との混合物水溶液に水酸化ナトリウム水溶液および炭酸ナトリウム水溶液を攪拌条件下に添加し、pHを10前後にすることにより白色の沈殿物として得られる。

【0019】フッ素ゴムコンパウンドは、フッ素ゴム10重量部に対し、ポリオール4級オニウム塩系加硫剤を形成するポリオールが約2~10重量部、好ましくは約3~8重量部、また4級オニウム塩が約2~10重量部、好ましくは約3~8重量部の割合で用いられ、また受酸剤は塩基性マグネシウム・アルミニウム・ハイドロオキシ・カーボネート・ハイドレートが約0.5~20重量部、好ましくは約2~5重量部の割合で用いられ、酸化マグネシウムが併用される場合には、約2~10重量部程度用いられる。

【0020】充填剤としては、フッ素ゴム100重量部に対し、カーボンブラックが約10~50重量部、好ましくは約15~40重量部用いられるものの、けい酸カルシウム、含水けい酸または炭酸カルシウムを約10~50重量部、好ましくは約10~30重量部併用することが好ましい。これら3種類の内の少くとも1種類の充填剤の併用は、高温の不凍液浸漬時におけるゴム層の剥れ防止をなお一層有効なものとする。

【0021】プライマー中へのフッ素ゴムコンパウンドの配合割合をあまり多くすると、ゴムコート層との初期接着性は良好となるものの、高温の不凍液浸漬で剥れなどを生ずるようになるので、一般にノボラック型フェノール樹脂100重量部に対して約10~40重量部、好ましくは約10~35重量部の割合で用いられる。

【0022】以上の各成分よりなるプライマーは、ノボラック型フェノール樹脂(およびフッ素ゴムコンパウンド)の固形分濃度が約3~20重量%、好ましくは約5~15重

量%となるように、後記の如きケトン-アルコール混合溶媒溶液として調製され、塗布されて、金属板上に片面厚さが約2~10 μ m程度のプライマー層を形成させる。

【0023】その後、プライマー層形成に用いられた如きフッ素ゴムコンパウンドを用いて、フッ素ゴムコート層の形成が行われる。ここで用いられるフッ素ゴムコンパウンドは、ナイフコート、ロールコート方式では、固形分濃度約10~40重量%、好ましくは約10~30重量%のケトン-アルコール混合溶媒の溶液(粘度約200~500cps)として用いられることが好ましい。ケトンとしてはメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが、またアルコールとしてはメタノールが好んで用いられる。両者の混合溶媒において、ケトンの割合が多いとゲル化が早められ、またアルコールの割合が増すと経時安定性は改善されるものの溶解性が低下するようになるので、その混合割合の範囲としては重量比でケトン約90~50%に対しアルコールが約10~50%の割合で用いられる。

【0024】また、スクリーン印刷法やフローコート方式では、一般に高沸点のケトン-アルコール混合溶媒の溶液として用いられる。ケトンとしては、ジ-n-プロピルケトン、ジイソブチルケトン、ホロン、イソホロン、シクロヘキサノン等が用いられ、またアルコールとしては、n-ブタノール、アミルアルコール、ヘプタノール等が用いられ、その混合割合の範囲は重量比で、ケトン約90~60%に対しアルコールが約10~40%である。

【0025】このようにして調製されたフッ素ゴムコンパウンドの有機溶媒溶液は、ナイフコート、フローコート、ロールコート等を用いるあるいはスクリーン印刷法によって、金属板面上のプライマー層上に任意の塗布厚でコーティングされ、必要に応じて複数回のコーティングを行ない、それを乾燥させた後、加圧加硫の場合には、約160~230°C、約20~100kgf/cm²、約0.5~30分間の条件下で、また加熱空気による場合には、常圧下で約160~230°C、約5~30分間の条件下で熱処理し、加硫させる。

【0026】加硫ゴム層上には、グラファイト、カーボンブラック、パラフィンワックスなどを主成分とし、これにバインダーとしてセルロース樹脂、アクリル樹脂、ポリブタジエン樹脂などを添加して、トルエンなどの溶剤中に分散させた分散液が塗布され、厚さ約2~10 μ mの非粘着層を形成させることにより、焼付防止および付着防止が図られる。

【0027】

【発明の効果】本発明に係るフッ素ゴムコート金属板は、耐熱性および耐不凍液性にすぐれており、ガスケット材料などとして有効に用いることができる。これをエンジン周りガスケット材料として用いた場合には、ピード頂点部の熱劣化によるゴム層の剥れを防止し、また長期加熱老化や高温不凍液浸漬の際にも、ゴム層の剥れの有効な防止が達成される。

【0028】また、フッ素ゴムコートに用いられるフッ素ゴムコンパウンド溶液の経時的安定性も良好である。

【0029】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0030】実施例1

厚さ0.2mmのSUS301鋼板の表面を、アルカリ脱脂処理した後、スコッチブライト研磨処理して粗面化した。そこに、シリカ、リン酸化合物およびクロム酸を含む複合塗布型クロメート処理剤を50mg/m²の塗布量で塗布した *

(プライマー用フッ素ゴムコンパウンド)

フッ素ゴム(デュボン社製品バイトンA-100)	100重量部
MFカーボンブラック	35 "
含水けい酸	20 "
酸化マグネシウム	8 "
塩基性Mg・Al・ハイドロオキシ・カーボネート・ハイドレート	2 "
ビスフェノールAF	4 "
トリフェニルベンジルホスホニウムクロライド	4 "
ステアリン酸ナトリウム	0.5 "

【0031】形成された両面プライマー層上には、プライマー形成に用いられたと同じフッ素ゴムコンパウンド 25重量%およびメチルエチルケトン-メタノール(8:2)混合溶媒75重量%よりなるコーティング液を、ロールコータを用い、片面厚さ20μmで塗布し、60℃で10分間乾燥させた後、180℃、60Kgf/cm²、10分間の加圧加硫を行った。

【0032】その後、加硫ゴム表面の粘着防止を目的として、ポリブタジエン樹脂バインダーを添加したポリエチレンワックスのトルエン分散液を塗布し、200℃、3分間の加熱処理により、厚さ5μmの粘着防止層を形成させた。

【0033】実施例2

実施例1において、ゴムの加硫が220℃、常圧下、10分間の条件下で行われた。

【0034】実施例3

フッ素ゴム(バイトンA-100)	100重量部
MFカーボンブラック	60 "
酸化マグネシウム	10 "
ビスフェノールAF	2 "
トリフェニルベンジルホスホニウムクロライド	2 "

【0038】比較例3

比較例2のプライマーとフッ素ゴムコートの両方に用いられたフッ素ゴムコンパウンドにおいて、フッ素ゴムコンパウンド中の酸化マグネシウムの代わりに、4重量部の水酸化カルシウムが用いられた。

フッ素ゴム(バイトンA-100)	100重量部
MFカーボンブラック	20 "
けい酸カルシウム	10 "
含水けい酸	20 "
酸化マグネシウム	10 "
ビスフェノールAF	2 "

★

40★【0039】比較例4

実施例1のプライマーとフッ素ゴムコートの両方に用いられたフッ素ゴムコンパウンドにおいて、次のような配合組成を有するフッ素ゴムコンパウンドが用いられた。

* 後、エポキシフェノール樹脂(クレゾールノボラック変性エポキシ樹脂)のメチルエチルケトン溶液を主剤とし、これにビスフェノールノボラックフェノール樹脂硬化剤および2-エチル-4-メチルイミダゾール硬化触媒を添加したもの)7重量%、下記組成のプライマー用フッ素ゴムコンパウンド3重量%およびメチルエチルケトン90重量%よりなるプライマーを、鋼板の両面に浸漬塗布し、150℃のオーブン中で5分間程度加熱処理して、片面厚さ2.5μmのプライマー層を両面に形成させた。

9
トリフェニルベンジルホスホニウムクロライド
N,N'-ジシナミリデン-1,6-ヘキサジアン

10
2 "
3 "

【0040】比較例5

実施例1において、SUS301鋼板の表面処理が行われなかった。

【0041】以上の各実施例および比較例について、次の各項目の測定が行われた。

フッ素ゴムコンパウンドの加硫速度tc(90):JIS K-6300に従って、90%加硫される迄の時間を80℃で測定

ゴムコーティング液(ゴム糊)の経時的安定性:フッ素ゴムコンパウンド25重量%およびメチルエチルケトン-メタ

* ノール(8:2)混合溶媒75重量%よりなるコーティング液を、温度25℃、湿度50%RHでガラスびんに密封したときのゲル化の有無を経時的に目視で観察
不凍液浸漬後の接着性:フッ素ゴムコートSUS301鋼板を、トヨタ純正不凍液の50%水溶液中に圧力容器密閉条件下で浸漬し、150℃に500時間保持した後、描画試験によってゴム層の剥れの有無を判定

10 【0042】得られた結果は、次の表に示される。

表			
例	tc(90)(分)	ゴム糊の経時的安定性	不凍液浸漬後の接着性
実施例1	4	20日間異常なし	ゴム層の剥れなし
" 2	"	"	"
" 3	"	"	"
" 4	"	"	"
比較例1	4.5	4日でゲル化	ゴム層の剥れあり
" 2	10	15日でゲル化	"
" 3	4	1日でゲル化	"
" 4	6.5	12日でゲル化	"
" 5	4	15日間異常なし	"

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C 0 9 D 127/12

161/06

163/04

C 0 9 K 3/10

識別記号

F I

C 0 9 D 127/12

161/06

163/04

C 0 9 K 3/10

R

M

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.